

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-057225

(43)Date of publication of application : 26.02.2003

(51)Int.Cl.

G01N 31/00

GO1N 21/78

G01N 30/96

G01N 31/22

(21)Application number : 2001-249810

(71)Applicant : KURITA WATER IND LTD

(22)Date of filing : 21.08.2001

(72)Inventor : ODA NOBUHIRO
MATSUSHITA NOBUHIRO

(54) ANALYSIS METHOD, INSTRUMENT, AND KIT FOR VANADIUM

(57)Abstract:

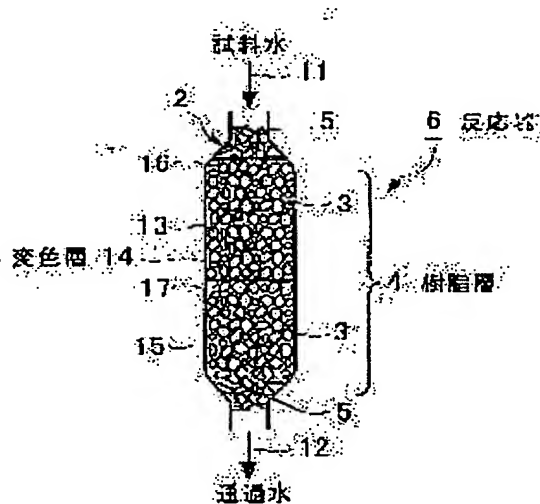
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an analysis method, instrument, and kit for vanadium, the user of which can easily analyze a sample for vanadium to a trace quantity level with high accuracy in a short time, without using any special expensive instrument at a location where the user desires to analyze the sample.

SOLUTION: The user carries the analysis kit 1 to a location, where the user wants to analyze a sample for vanadium and obtains a reactor 6 by opening a column 2, by cutting off both end sections of the column 2 at the location. Then the user introduces sample water to the reactor 6 through a sample water inlet path 11 and makes the water to flow down through the reactor 6.

When the sample water is brought into contact with a cation exchange resin 3 in this manner, the resin 3

reacts with the water and is discolored, to form a discolored layer 14. The user finds the length of the discolored layer 14, by reading the length from the discoloration starting point 16 to the discoloration

ending point 17 on a scale and determines the quantity of the vanadium, by finding the vanadium concentration corresponding to the length of the discolored layer 14 from a standard curve plotted in advance.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JAPANESE [JP,2003-057225,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE
INVENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE DESCRIPTION OF DRAWINGS
DRAWINGS

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Analytical method of vanadium including the reaction process to which contact sample water and cation exchange resin, and they are made to react, and the detection process which makes an index change of the color of the cation exchange resin contacted in sample water, and detects vanadium.

[Claim 2] Analytical method of vanadium including the reaction process to which contact sample water and cation exchange resin, and they are made to react, and the quantum process which makes an index the shade of the color of cation exchange resin contacted in sample water, and carries out the quantum of the vanadium.

[Claim 3] Analytical method of vanadium including the quantum process which lets sample water flow in the column with which it filled up with cation exchange resin, makes an index the die length of the resin layer of the reaction process to which contact sample water and cation exchange resin, and they are made to react, and the cation exchange resin from which the color changed in the column, and carries out the quantum of the vanadium.

[Claim 4] Analytical method according to claim 1 to 3 whose degree of cross linking cation exchange resin is 8% or less of cation exchange resin.

[Claim 5] It is the analysis apparatus of the vanadium which is that with which it has the reactor to which contact sample water and cation exchange resin, and they are made to react, and change of the color of the cation exchange resin in a reactor can judge this reactor with viewing or a colorimeter to be.

[Claim 6] It is the analysis apparatus of transparent vanadium so that it may have the reactor with which the column was filled up with cation exchange resin and change of the color of filled cation exchange resin can judge said column with viewing or a colorimeter.

[Claim 7] The analysis apparatus according to claim 6 by which the graduation which measures the die length of the resin layer of the cation exchange resin from which the color changed is formed in the column.

[Claim 8] It is the analysis kit of vanadium with which it is the analysis kit which consists of a reactor with which the column was filled up with cation exchange resin, said column is transparent so that change of the color of filled cation exchange resin can judge with viewing or a colorimeter, and both ends are taken up.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the analytical method, analysis apparatus, and analysis kit of the vanadium which is a useful metal.

[0002]

[Description of the Prior Art] Vanadium is a useful metal, and in order to carry out recovery utilization of the vanadium, it is important to get to know whether vanadium is contained in sample underwater. Moreover, it is known that vanadium is contained in some underground waters, well water, and natural water comparatively so much although it is the level of mug/L concentration.

[0003] Conventionally, as an approach of analyzing underwater vanadium on the level of mug/L concentration, after condensing by 1 solvent extraction or chelating resin, the approach of measuring with the approach of measuring with an atomic absorption measuring device, the ICP/MS equipment for 2 microanalyses (RF inductively coupled plasma / mass spectroscope), or liquid chromatography etc. is learned.

[0004] However, there are the following troubles in the above-mentioned conventional analytical method.

- 1) Since concentration actuation is required, an analysis result cannot be taken out in a short time.
- 2) An atomic absorption measuring device, ICP/MS equipment, and expensive and large-sized equipment like liquid chromatography are required, and the skilled equipment operation is required.
- 3) Since it is necessary to bring home and measure a sample, a measurement location is limited.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Without using special and expensive equipment, in order to solve the above-mentioned conventional trouble, the technical problem of this invention is highly precise simply in a short time in a location to analyze, and is offering the analytical method, analysis apparatus, and analysis kit of the vanadium which can analyze vanadium to minute amount level.

[0006]

[Means for Solving the Problem] This invention is the analytical method, the following analysis apparatus, and following analysis kit of vanadium.

- (1) Analytical method of vanadium including the reaction process to which contact sample water and cation exchange resin, and they are made to react, and the detection process which makes an index change of the color of the cation exchange resin contacted in sample water, and detects vanadium.
- (2) Analytical method of vanadium including the reaction process to which contact sample water and cation exchange resin, and they are made to react, and the quantum process which makes an index the shade of the color of cation exchange resin contacted in sample water, and carries out the quantum of the vanadium.
- (3) Analytical method of vanadium including the quantum process which lets sample water flow in

the column with which it filled up with cation exchange resin, makes an index the die length of the resin layer of the reaction process to which contact sample water and cation exchange resin, and they are made to react, and the cation exchange resin from which the color changed in the column, and carries out the quantum of the vanadium.

(4) The above (1) whose degree of cross linking cation exchange resin is 8% or less of cation exchange resin thru/or analytical method given in either of (3).

(5) It is the analysis apparatus of the vanadium which is that with which it has the reactor to which contact sample water and cation exchange resin, and they are made to react, and change of the color of the cation exchange resin in a reactor can judge this reactor with viewing or a colorimeter to be.

(6) It is the analysis apparatus of transparent vanadium so that it may have the reactor with which the column was filled up with cation exchange resin and change of the color of filled cation exchange resin can judge said column with viewing or a colorimeter.

(7) The analysis apparatus of the above-mentioned (6) publication by which the graduation which measures the die length of the resin layer of the cation exchange resin from which the color changed is formed in the column.

(8) It is the analysis kit of vanadium with which it is the analysis kit which consists of a reactor with which the column was filled up with cation exchange resin, said column is transparent so that change of the color of filled cation exchange resin can judge with viewing or a colorimeter, and both ends are taken up.

[0007] An oxidation number is vanadium of +V ** and the vanadium set as the analytic object by this invention is vanadium usually underwater ionized with the gestalt of VO_3^+ or VO_2^+ . By adjusting the oxidation or pH by ozone, an oxidation number can change vanadium other than +V ** into +V **, and can present analysis of this invention with it. As a concrete thing of the sample water with which analysis is presented, an underground water, well water, natural water, service water, the wastewater discharged from the system which uses a vanadium catalyst are raised with this invention. As for the sample which there are a thing dissociated to a cation according to pH and a thing to dissociate to an anion in the vanadium compound used as a vanadium catalyst, and contains such a vanadium compound, it is desirable to adjust pH to acidity and to present analysis of this invention after changing into the form of vanadium acid.

[0008] The shape of a grain and the gel cation exchange resin which are generally used in fields, such as a chemical analysis and water treatment, can be used for the cation exchange resin used by this invention. The copolymer of styrene and a divinylbenzene is used as base resin as a concrete thing of cation exchange resin, and the cation exchange resin which attached the cation exchange radical to styrene is raised. Such cation exchange resin is usually light yellow. There are strong acid nature cation exchange resin which attached the sulfone radical as a cation exchange radical, weak acidic cation exchange resin which attached the carboxylic-acid radical as cation exchange resin, and all are usable. When using it for analysis, it is desirable to use it in H form. Cation exchange resin can also use a commercial item.

[0009] A divinylbenzene serves as a cross linking agent, a bridge is constructed over the chain structure, and, as for the aforementioned base resin, the resin of the network structure is formed. There is so much branching of a chain that there are many divinylbenzenes, and it becomes dense structure, and if there are few divinylbenzenes, resin with a large mesh with little branching will be obtained. The rate (% of the weight) of the charge of a divinylbenzene to all brewing monomers is displayed as the degree of cross linking. As for the resin used for the usual water treatment, the degree of cross linking is called standard bridge formation resin at about 8%. As for the cation exchange resin used by this invention, it is desirable for the above-mentioned degree of cross linking to use 2 – 8% of cation exchange resin preferably 8% or less. Since in the case of such a degree of cross linking it is easy to react when cation exchange resin contacts vanadium, and it is easy to color for this reason (discoloration), analysis of high sensitivity is more possible.

[0010] In the analytical method of this invention, it is desirable to establish an oxidation process as pretreatment of a reaction process, to contact sample water and ozone by blowing ozone into sample water etc., and to oxidize the vanadium of sample underwater +II – +IV ** etc. to the

vanadium of +V **. Next, sample water and cation exchange resin are contacted and are made to react as a reaction process. Especially the contact approach of sample water and cation exchange resin is not restricted, but the approach of making cation exchange resin immersed in the sample water in 1 reactor, and stirring, the method of letting water flow and contacting sample water to the reactor which filled up two columns with cation exchange resin, etc. are raised. In the case of the approach of the above 1, the existence of vanadium is easily detectable only by making cation exchange resin immersed in sample water in the reactor which can judge change of the color of cation exchange resin, for example, a transparent reactor. Moreover, the shade of the color of cation exchange resin can be made into an index, and the quantum of the vanadium can also be carried out easily. In the case of the approach of the above 2, the die length of the resin layer of the cation exchange resin from which the color changed can be made into an index, and the quantum of the vanadium can be carried out easily. [0011] As for the column filled up with cation exchange resin, it is preferably desirable that it is 1–8mm the bore of 1–50mm. A column can also make small the bore or outer diameter near an edge of one side or both. As for the die length (thickness) of the resin layer of the cation exchange resin with which the column was filled up, it is preferably desirable that it is 50–150mm 20–300mm. A column uses the transparent thing which can check change of the color of filled cation exchange resin. By using such a transparent column, change of the color of the cation exchange resin in the condition of having filled up can be judged with viewing or a colorimeter. It is desirable to specifically use transparent glass or the column made of resin. Moreover, it is desirable to form the graduation which measures the die length of the resin layer of the cation exchange resin from which the color changed to the column.

[0012] Turbulence of the resin layer of the cation exchange resin with which the column was filled up can be prevented, or since runoff of cation exchange resin is prevented, it can be filled up with fibrous objects, such as glass wool, or a perforated plate can also be prepared. Moreover, a column can take up both ends with the condition of having been filled up with cation exchange resin, and can also be enclosed like a gas detector till an activity. In this case, it can be suitably used as an analysis kit which can be carried, in case it is used for analysis, opening of both edges can be cut and carried out, and the inlet for sample water installation and opening of another side can be used for analysis for one opening as an exhaust port for blowdown.

[0013] As for the water flow rate in the case of letting water flow in a column, it is usually desirable as a space velocity (SV) to consider as 2 – 20 L/L-Resin/hr preferably 0.5 to 50 L/L-Resin/hr.

[0014] As for pH of the sample water contacted to cation exchange resin, adjusting to 2–3 is [three or less] preferably desirable. Although acids, such as a hydrochloric acid, a sulfuric acid, and a nitric acid, can usually adjust pH, alkali can also be used depending on the case. Moreover, it is desirable for pH after H form cation-exchange-resin water flow to be 2–3 preferably three or less. Since it is easy to react when cation exchange resin contacts vanadium and easy to color for this reason when pH of sample water is such pH (discoloration), analysis of high sensitivity is more possible. As for the temperature of sample water, it is preferably desirable that it is 20–40 degrees C 0–60 degrees C.

[0015] By contacting sample water and cation exchange resin by the above approaches, the vanadium and cation exchange resin in a sample react, and the color of cation exchange resin changes (it discolors). Water flow of acid sample water changes the color of resin to a purplish red color thru/or dark reddish-brown after water flow. If it lets the water solution of salts, such as NaCl, NaHCO₃, and a NaOH water solution, or an alkali compound flow after water flow termination, since coloring will become more clear, it is desirable although it lets the water solution of a salt or an alkali compound flow. Although the concentration of a salt or an alkali compound is not restricted, about 1 % of the weight is desirable. Change of the color of resin can be easily judged or checked by viewing. Moreover, it can judge easily with a colorimeter. When vanadium is not contained in sample underwater, there is no change of a color in cation exchange resin. Therefore, at a detection process, when change of the color of cation exchange resin can detect vanadium and the color of cation exchange resin changes, it can be analyzed as vanadium being contained in sample underwater.

[0016] Moreover, at a quantum process, the quantum of the vanadium can be carried out by measuring with a colorimeter the shade of the color of cation exchange resin contacted in sample water. Namely, since vanadium concentration is proportional to the shade of the color of cation exchange resin, the quantum of vanadium is possible for it by making cation exchange resin discolor using the vanadium content water of concentration known, creating beforehand the standard curve which shows the relation between vanadium concentration and the shade of a color by measuring this color with a colorimeter, measuring the color of the cation exchange resin at the time of letting sample water flow with a colorimeter, and asking for the vanadium concentration corresponding to this measurement value from a standard curve.

[0017] Moreover, when the reactor which filled up the column with cation exchange resin is used, the quantum of vanadium is possible by finding the die length of the resin layer of the cation exchange resin from which the color changed. Namely, since vanadium concentration is proportional to the die length of the discolored resin layer, the quantum of vanadium is possible for it by making cation exchange resin discolor using the vanadium content water of concentration known, creating beforehand the standard curve which shows the relation between vanadium concentration and the die length of the resin layer of the discolored cation exchange resin, measuring the die length of the resin layer at the time of letting sample water flow, and asking for the vanadium concentration corresponding to this die length from a standard curve.

[0018] If the column with which the graduation was formed is used when carrying out the quantum of the vanadium by the above-mentioned approach, the die length of the resin layer from which the color changed can be measured easily. For example, if it lets sample water flow by the bottom counterflow, since the color of the upper part of a resin layer will change, a graduation is read, the die length of the resin layer from which this color changed is measured, and it asks for vanadium concentration from a standard curve. When the color of the whole resin layer changes, a reactor with many amounts of resin with which diluted sample water or it was filled up is used. Moreover, the color of a resin layer may be thin at the reasons nil why the water flow rate of sample water is quick in there being little sample underwater vanadium etc. In such a case, the quantum of vanadium is possible using the standard curve which shows the relation between the vanadium concentration which measured the shade of a color using the colorimeter and was created beforehand, and the shade of a color. the above analytical method — vanadium — up to the level of the minute amount of ppb (μg/L) concentration — easy — high sensitivity — quality — or a quantum can be carried out.

[0019] Although the reason these react and the color of cation exchange resin changes when vanadium and cation exchange resin contact is not clear, if vanadium and cation exchange resin contact, a part of resin parent or exchange group will be cut by vanadium, and it is surmised whether does vanadium combine with this cut location and resin colors (discoloration).

[0020]

[Effect of the Invention] Without using special and expensive equipment, since sample water and cation exchange resin are contacted, change of the color of cation exchange resin is made into an index and vanadium is analyzed, easily [in a location to analyze / in a short time], the analytical method of the vanadium of this invention is highly precise, and can analyze vanadium to minute amount level. Without using special and expensive equipment, since the analysis apparatus of the vanadium of this invention is equipped with the reactor to which contact sample water and cation exchange resin, and they are made to react and this reactor can judge change of the color of cation exchange resin, easily [in a location to analyze / in a short time], it is highly precise and vanadium can be analyzed to minute amount level. Easily [since the analysis kit of the vanadium of this invention consists of a reactor with which the transparent column was filled up with cation exchange resin and the both ends of a column are taken up / carrying is possible, and / without using special and expensive equipment by using them in a location analyzing, carrying out opening of the ends of a column / in a location to analyze / in a short time], it is highly precise and vanadium can be analyzed to minute amount level.

[0021]

[Embodiment of the Invention] Next, a drawing explains the analytical method, analysis apparatus, and analysis kit of vanadium of this invention. The front view in which drawing 1

shows the analysis kit of the vanadium of this invention, and drawing 2 are front views when analyzing vanadium using the analysis kit of drawing 1.

[0022] In drawing 1, 1 is an analysis kit, 2 is a column, a column 2 is filled up with cation exchange resin 3, and the resin layer 4 is formed. A column 2 can view the interior by glass [transparent]. Moreover, the graphic display is omitted although the graduation is formed in the column 2. The upper part and the lower part of the resin layer 4 are filled up with glass wool 5. The bore the upper part of a column 2 and near the lower part is small, both edges are plugged up, and cation exchange resin 3 is in the condition of having been enclosed. This analysis kit 1 is small and can be carried.

[0023] In order to analyze vanadium using the analysis kit 1 of drawing 1, the analysis kit 1 is carried to a location to measure, and as the location shows to drawing 2, opening of the both ends of a column 2 is cut and carried out. The analysis kit 1 which carried out opening is used as a reactor 6. Next, the sample water preferably adjusted to 2-3 three or less pH is introduced into a reactor 6 from the sample water installation way 11, and it lets water flow by the bottom counterflow, and discharges from the passage water exhaust passage 12. In this case, it is desirable to contact sample water and ozone, before carrying out pH adjustment, and to change vanadium into +V **.

[0024] Thus, if sample water and cation exchange resin 3 are contacted, the color of cation exchange resin 3 will change and, as for the upper layer 13 of the resin layer 4, the discoloration layer 14 will be formed. The color of a lower layer 15 does not change. It lets water flow further and the water solution of salts, such as NaCl, NaHCO₃, and a NaOH water solution, or an alkali compound is made to color more clearly after water flow termination. Then, the die length of the discoloration layer 14 is found by reading the die length from the discoloration start point 16 to the discoloration terminal point 17 in the graduation in which it was prepared by the column 2. Next, it asks from the standard curve which created beforehand the vanadium concentration to the die length of the discoloration layer 14, and the quantum of the vanadium is carried out.

[0025] Thus, without using special and expensive equipment by analyzing vanadium, easily [in a location to analyze / in a short time], it is highly precise and vanadium can be analyzed to minute amount level.

[0026] Drawing 3 is the schematic diagram of the analysis apparatus of the vanadium of an operation gestalt, and is an example in the case of using an aspirator for the reactor 6 of drawing 2, and letting sample water flow by the top counterflow. In the case of drawing 3, by drawing in with an aspirator 21, sample water 11a in the sample tub 22 can be introduced into a reactor 6 from the sample water installation way 11, and it can analyze by the same approach as the case of drawing 2 except letting water flow by the top counterflow.

[0027] Drawing 4 is the schematic diagram of the analysis apparatus of another operation gestalt, and is an example in the case of using a pump for the reactor 6 of drawing 2, and pouring sample water into it. Also in drawing 4, sample water 11a in the sample tub 22 is poured into a reactor 6 from the sample water installation way 11 with a pump 23, and it can analyze it by the same approach as the case of drawing 2 except letting water flow by the sideways style.

[0028]

[Example] Next, the example of this invention is explained.

The underground water at the foot of Fuji was used as example 1 sample water. the vanadium concentration in this underground water — liquid chromatography — separately — a quantum — carrying out — a place — 8microg/L — it was . This underground water was diluted with pure water, or the meta-vanadium acid potassium (reagent) was added, and the sample water whose vanadium concentration is four kinds, 2, 5, 10, or 20microg/L, was prepared. In addition, the pure water which does not contain vanadium was used as control. Next, it let the above-mentioned sample water flow the following condition to the reactor 6 of drawing 2, and vanadium was analyzed. A result is shown in a table 1.

[0029] Restoration cation exchange resin: The thing, 6%, amount:of H form restoration resin2.5ml column dimension:bore [of 4mm], and amount of degree-of-cross-linking = die-length water flow of 20mm:1000ml water flow rate:0.5 ml/min (SV=12 L/L-resin / hr) to which the copolymer of the Bayer make, Lewatit monoplus S100 (trademark), styrene, and a divinylbenzene was used.

as base resin, and the cation exchange radical was attached to styrene
 vanadium concentration [of sample water]: — pH: of the conductivity:200microS/m sample
 water of 0, 2, 5, 10, or 20microg/L sample water — judgment: viewing [0030 of change of the
 color of the bottom counterflow restoration resin of pH:2.3 – 3.0 water-flow direction: of the
 sample water after temperature:18–22–degree–C water flow of 2.8 – 3.0 sample water —]

[A table 1]

表 1

バナジウム濃度 ($\mu\text{g/L}$)	赤紫に着色した樹脂層の長さ (mm)
0	0
2	1
5	2.5
10	5
20	10

[0031] Although vanadium concentration did not discolor control of zero so that the result of a
 table 1 might show, with the sample water containing vanadium, vanadium concentration was
 proportional to the die length of the discolored cation exchange resin. Therefore, the quantum of
 vanadium is possible by creating the standard curve which plotted vanadium concentration and
 the die length of the discolored cation exchange resin. Moreover, the easy equipment which can
 be carried shows that analysis of vanadium can be performed. In addition, the boundary of the
 discolored cation exchange resin and the cation exchange resin which has not been discolored
 was clear.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the front view showing the analysis kit of the vanadium of the operation gestalt of this invention.

[Drawing 2] It is a front view when analyzing vanadium using the analysis kit of drawing 1 .

[Drawing 3] It is the schematic diagram showing the analysis apparatus of the vanadium of the operation gestalt of this invention.

[Drawing 4] It is the schematic diagram showing the analysis apparatus of the vanadium of another operation gestalt of this invention.

[Description of Notations]

- 1 Analysis Kit
- 2 Column
- 3 Cation Exchange Resin
- 4 Resin Layer
- 5 Glass Wool
- 6 Reactor
- 11 Sample Water Installation Way
- 12 Passage Water Exhaust Passage
- 13 Upper Layer
- 14 Discoloration Layer
- 15 Lower Layer
- 16 Discoloration Start Point
- 17 Discoloration Terminal Point
- 21 Aspirator
- 22 Sample Tub
- 23 Pump

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-57225

(P2003-57225A)

(43) 公開日 平成15年2月26日 (2003.2.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
G 0 1 N 31/00		G 0 1 N 31/00	T 2 G 0 4 2
21/78		21/78	Z 2 G 0 5 4
30/96		30/96	Z
31/22	1 2 1	31/22	1 2 1 E

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-249810(P2001-249810)

(22) 出願日 平成13年8月21日(2001.8.21)

(71) 出願人 000001063

栗田工業株式会社

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号

(72) 発明者 織田 信博

東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田

工業株式会社内

(72) 発明者 松下 幸宏

東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田

工業株式会社内

(74) 代理人 100067839

弁理士 柳原 成

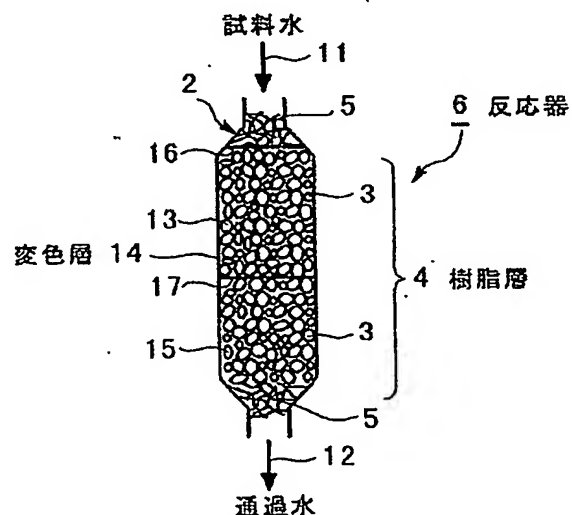
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バナジウムの分析方法、分析装置および分析キット

(57) 【要約】

【課題】 特殊で高価な装置を使用することなく、分析したい場所で短時間で簡単に、かつ高精度で微量レベルまでバナジウムを分析することができる分析方法、装置およびキットを提供することである。

【解決手段】 バナジウムを分析したい場所まで分析キット1を携帯し、その場所でカラム2の両端部を切断して開口して反応器6とする。試料水導入路11から試料水を反応器6に導入して下向流で通水する。このようにして試料水とカチオン交換樹脂3とを接触させると、バナジウムとカチオン交換樹脂3が反応し、樹脂層4の上層13はカチオン交換樹脂3の色が変化して変色層14が形成される。変色開始点16から変色終点17までの長さを、カラム2に設けられた目盛りから読み取ることにより変色層14の長さを求め、次に変色層14の長さに対するバナジウム濃度を予め作成した標準曲線から求め、バナジウムを定量する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 試料水とカチオン交換樹脂とを接触させて反応させる反応工程と、
試料水と接触させたカチオン交換樹脂の色の変化を指標にしてバナジウムを検出する検出工程とを含むバナジウムの分析方法。

【請求項2】 試料水とカチオン交換樹脂とを接触させて反応させる反応工程と、
試料水と接触させたカチオン交換樹脂の色の濃淡を指標にしてバナジウムを定量する定量工程とを含むバナジウムの分析方法。

【請求項3】 カチオン交換樹脂が充填されたカラムに試料水を通し、試料水とカチオン交換樹脂とを接触させて反応させる反応工程と、
カラム中で色が変化したカチオン交換樹脂の樹脂層の長さを指標にしてバナジウムを定量する定量工程とを含むバナジウムの分析方法。

【請求項4】 カチオン交換樹脂が、架橋度が8%以下のカチオン交換樹脂である請求項1ないし3のいずれかに記載の分析方法。

【請求項5】 試料水とカチオン交換樹脂とを接触させて反応させる反応器を備え、この反応器は反応器中のカチオン交換樹脂の色の変化が目視または色彩計により判定できるものであるバナジウムの分析装置。

【請求項6】 カラムにカチオン交換樹脂が充填された反応器を備え、前記カラムは充填したカチオン交換樹脂の色の変化が目視または色彩計により判定できるように透明であるバナジウムの分析装置。

【請求項7】 色が変化したカチオン交換樹脂の樹脂層の長さを測定する目盛りがカラムに設けられている請求項6記載の分析装置。

【請求項8】 カラムにカチオン交換樹脂が充填された反応器からなる分析キットであって、前記カラムは充填したカチオン交換樹脂の色の変化が目視または色彩計により判定できるように透明であり、かつ両端部が塞がれているバナジウムの分析キット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有用金属であるバナジウムの分析方法、分析装置および分析キットに関する。

【0002】

【従来の技術】バナジウムは有用金属であり、バナジウムを回收利用するために試料水中にバナジウムが含まれているかどうかを知ることが重要である。また一部の地下水、井戸水、天然水には、 $\mu\text{g/L}$ 濃度のレベルではあるがバナジウムが比較的多量に含まれていることが知られている。

【0003】従来、水中のバナジウムを $\mu\text{g/L}$ 濃度のレベルで分析する方法として、

1) 溶媒抽出やキレート樹脂で濃縮した後、原子吸光測定装置で測定する方法、

2) 微量分析用ICP/MS装置（高周波誘導結合プラズマ/質量分析装置）、または液体クロマトグラフィーで測定する方法などが知られている。

【0004】しかし、上記従来の分析方法では次のような問題点がある。

1) 濃縮操作が必要なため、短時間で分析結果が出せない。

2) 原子吸光測定装置、ICP/MS装置、液体クロマトグラフィーのような高価で大型の装置が必要であり、また熟練した装置オペレーションが必要である。

3) 試料を持ち帰って測定する必要があるため、測定場所が限定される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、上記従来の問題点を解決するため、特殊で高価な装置を使用することなく、分析したい場所で短時間で簡単に、かつ高精度で微量レベルまでバナジウムを分析することができバナジウムの分析方法、分析装置および分析キットを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は次のバナジウムの分析方法、分析装置および分析キットである。

(1) 試料水とカチオン交換樹脂とを接触させて反応させる反応工程と、試料水と接触させたカチオン交換樹脂の色の変化を指標にしてバナジウムを検出する検出工程とを含むバナジウムの分析方法。

(2) 試料水とカチオン交換樹脂とを接触させて反応させる反応工程と、試料水と接触させたカチオン交換樹脂の色の濃淡を指標にしてバナジウムを定量する定量工程とを含むバナジウムの分析方法。

(3) カチオン交換樹脂が充填されたカラムに試料水を通し、試料水とカチオン交換樹脂とを接触させて反応させる反応工程と、カラム中で色が変化したカチオン交換樹脂の樹脂層の長さを指標にしてバナジウムを定量する定量工程とを含むバナジウムの分析方法。

(4) カチオン交換樹脂が、架橋度が8%以下のカチオン交換樹脂である上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の分析方法。

(5) 試料水とカチオン交換樹脂とを接触させて反応させる反応器を備え、この反応器は反応器中のカチオン交換樹脂の色の変化が目視または色彩計により判定できるものであるバナジウムの分析装置。

(6) カラムにカチオン交換樹脂が充填された反応器を備え、前記カラムは充填したカチオン交換樹脂の色の変化が目視または色彩計により判定できるように透明であるバナジウムの分析装置。

(7) 色が変化したカチオン交換樹脂の樹脂層の長さを測定する目盛りがカラムに設けられている上記(6)

記載の分析装置。

(8) カラムにカチオン交換樹脂が充填された反応器からなる分析キットであって、前記カラムは充填したカチオン交換樹脂の色の変化が目視または色彩計により判定できるように透明であり、かつ両端部が塞がれているバナジウム分析キット。

【0007】本発明で分析の対象となるバナジウムは酸化数が+V価のバナジウムであり、通常 VO^{3+} または VO_2^+ の形態で水中でイオン化しているバナジウムである。酸化数が+V価以外のバナジウムは、オゾンによる酸化またはpHを調整することにより、+V価に変換して本発明の分析に供することができる。本発明で分析に供する試料水の具体的なものとしては、地下水、井戸水、天然水、用水、バナジウム触媒を使用する系から排出される排水などがあげられる。バナジウム触媒として使用されるバナジウム化合物にはpHに応じてカチオンに解離するもの、およびアニオンに解離するものがあり、このようなバナジウム化合物を含む試料はpHを酸性に調整してバナジウム酸の形に変換後、本発明の分析に供するのが好ましい。

【0008】本発明で使用するカチオン交換樹脂は、化学分析、水処理などの分野において一般的に使用されている粒状やゲル状のカチオン交換樹脂を使用することができる。カチオン交換樹脂の具体的なものとしてはスチレンとジビニルベンゼンとの共重合体を基体樹脂とし、スチレンにカチオン交換基を付けたカチオン交換樹脂などがあげられる。このようなカチオン交換樹脂は通常淡黄色である。カチオン交換樹脂には、カチオン交換基としてスルホン基を付けた強酸性カチオン交換樹脂、カルボン酸基を付けた弱酸性カチオン交換樹脂などがあり、いずれも使用可能である。分析に使用する場合はH形で使用するのが好ましい。カチオン交換樹脂は市販品を使用することもできる。

【0009】前記の基体樹脂はジビニルベンゼンが架橋剤となって、鎖状構造が架橋されて網目構造の樹脂が形成される。ジビニルベンゼンが多いほど鎖の分岐が多く、密な構造になり、ジビニルベンゼンが少ないと分岐の少ない網目の大きい樹脂が得られる。全仕込モノマーに対するジビニルベンゼンの仕込量の割合(重量%)が架橋度と表示されている。通常の水処理に使用する樹脂は架橋度が8%程度で標準架橋樹脂と呼ばれている。本発明で使用するカチオン交換樹脂は上記架橋度が8%以下、好ましくは2~8%のカチオン交換樹脂を使用するのが望ましい。このような架橋度の場合、カチオン交換樹脂がバナジウムと接触した際に反応しやすく、このため着色(変色)しやすいので、より高感度の分析が可能である。

【0010】本発明の分析方法では、反応工程の前処理として酸化工程を設け、試料水にオゾン吹き込むなどの方法により試料水とオゾンとを接触させ、試料水中の

+II~+IV価のバナジウム等を+V価のバナジウムに酸化するのが好ましい。次に反応工程として、試料水とカチオン交換樹脂とを接触させて反応させる。試料水とカチオン交換樹脂との接触方法は特に制限されず、1) 反応器中の試料水にカチオン交換樹脂を浸漬させ攪拌する方法、2) カラムにカチオン交換樹脂を充填した反応器に試料水を通水して接触させる方法などがあげられる。上記1)の方法の場合、カチオン交換樹脂の色の変化を判定できる反応器、例えば透明な反応器中で試料水にカチオン交換樹脂を浸漬させるだけで、バナジウムの有無を容易に検出することができる。またカチオン交換樹脂の色の濃淡を指標にして、バナジウムを容易に定量することもできる。上記2)の方法の場合、色に変化したカチオン交換樹脂の樹脂層の長さを指標にして、バナジウムを容易に定量することができる。

【0011】カチオン交換樹脂を充填するカラムは内径1~50mm、好ましくは1~8mmであるのが望ましい。カラムは一方または両方の端部付近の内径または外径を小さくすることもできる。カラムに充填したカチオン交換樹脂の樹脂層の長さ(厚さ)は20~300mm、好ましくは50~150mmであるのが望ましい。カラムは充填したカチオン交換樹脂の色の変化が確認できる透明なものを使用する。このような透明なカラムを使用することにより、充填された状態のカチオン交換樹脂の色の変化を目視または色彩計により判定することができる。具体的には透明なガラスまたは樹脂製のカラムを使用するのが好ましい。またカラムには、色に変化したカチオン交換樹脂の樹脂層の長さを測定する目盛りを設けるのが好ましい。

【0012】カラムに充填したカチオン交換樹脂の樹脂層の乱れを防止したり、カチオン交換樹脂の流出を防止するため、ガラスウールなどの繊維状物を充填したり、目皿を設けることもできる。またカラムはカチオン交換樹脂を充填した状態で両端部を塞ぎ、ガス検知管のように使用時まで封入しておくこともできる。この場合、持ち運び可能な分析キットとして好適に使用でき、分析に使用する際に両方の端部を切断して開口し、一方の開口部を試料水導入用の導入口、他方の開口部を排出用の排出口として分析に使用することができる。

【0013】カラムに通水する場合の通水速度は、空間速度(SV)として通常0.5~50L/L-Resin/hr、好ましくは2~20L/L-Resin/hrとするのが望ましい。

【0014】カチオン交換樹脂に接触させる試料水のpHは3以下、好ましくは2~3に調整しておくのが望ましい。pHは通常塩酸、硫酸、硝酸などの酸により調整することができるが、場合によってはアルカリを使用することもできる。またH形カチオン交換樹脂通水後のpHが3以下、好ましくは2~3であるのが望ましい。試料水のpHがこのようなpHである場合、カチオン交換

樹脂がバナジウムと接触した際に反応しやすく、このため着色（変色）しやすいので、より高感度の分析が可能である。試料水の温度は0～60℃、好ましくは20～40℃であるのが望ましい。

【0015】上記のような方法により試料水とカチオン交換樹脂とを接触させることにより、試料中のバナジウムとカチオン交換樹脂とが反応し、カチオン交換樹脂の色が変化する（変色する）。酸性の試料水を通水すると、通水後に樹脂の色が赤紫色ないし赤褐色に変化する。通水終了後に、NaCl、NaHCO₃、NaOH 10 水溶液などの塩またはアルカリ化合物の水溶液を通水すると、より発色が明瞭となるので、塩またはアルカリ化合物の水溶液を通水するが好ましい。塩またはアルカリ化合物の濃度は制限されないが、1重量%程度が好ましい。樹脂の色の変化は目視により容易に判定または確認することができる。また色彩計により容易に判定することができる。試料水中にバナジウムが含まれていない場合はカチオン交換樹脂に色の変化はない。従って、検出工程ではカチオン交換樹脂の色の変化によりバナジウムを検出することができ、カチオン交換樹脂の色が変化した場合、試料水中にはバナジウムが含まれていると分析することができる。

【0016】また定量工程では、試料水と接触させたカチオン交換樹脂の色の濃淡を色彩計で測定することによりバナジウムを定量することができる。すなわち、バナジウム濃度とカチオン交換樹脂の色の濃淡とは比例するので、濃度既知のバナジウム含有水を用いてカチオン交換樹脂を変色させ、この色を色彩計で測定することによりバナジウム濃度と色の濃淡との関係を示す標準曲線を予め作成しておき、試料水を通水した場合のカチオン交換樹脂の色を色彩計で測定し、この計測値に対応するバナジウム濃度を標準曲線から求めることにより、バナジウムの定量が可能である。

【0017】またカラムにカチオン交換樹脂を充填した反応器を使用した場合、色に変化したカチオン交換樹脂の樹脂層の長さを求めることにより、バナジウムの定量が可能である。すなわち、バナジウム濃度と変色した樹脂層の長さとは比例するので、濃度既知のバナジウム含有水を用いてカチオン交換樹脂を変色させ、バナジウム濃度と変色したカチオン交換樹脂の樹脂層の長さとの関係を示す標準曲線を予め作成しておき、試料水を通水した場合の樹脂層の長さを測定し、この長さに対応するバナジウム濃度を標準曲線から求めることにより、バナジウムの定量が可能である。

【0018】上記方法でバナジウムを定量する場合、目盛りが設けられたカラムを用いると、色に変化した樹脂層の長さを簡単に測定することができる。例えば、試料水を下向流で通水すると、樹脂層の上部の色が変化する。この色の変化した樹脂層の長さを、目盛りを読み取って測定し、標準曲線からバナジウム濃度を求める。

樹脂層全体の色が変化する場合は試料水を希釈するか、充填した樹脂量の多い反応器を使用する。また試料水中のバナジウムが少なかったり、試料水の通水速度が速い等の理由で樹脂層の色が薄い場合がある。このような場合は色彩計を利用して色の濃淡を計測し、予め作成したバナジウム濃度と色の濃淡との関係を示す標準曲線を利用してバナジウムの定量が可能である。上記のような分析方法により、バナジウムをppb (μg/L) 濃度の微量のレベルまで簡単に高感度で定性または定量することができる。

【0019】バナジウムとカチオン交換樹脂とが接触することによりこれらが反応してカチオン交換樹脂の色が変化する理由は明らかではないが、バナジウムとカチオン交換樹脂とが接触するとバナジウムにより樹脂母体または交換基の一部が切断され、この切断された位置にバナジウムが結合して樹脂が着色（変色）するのではないかと推測される。

【0020】

【発明の効果】本発明のバナジウムの分析方法は、試料水とカチオン交換樹脂とを接触させ、カチオン交換樹脂の色の変化を指標にしてバナジウムを分析するので、特殊で高価な装置を使用することなく、分析したい場所で短時間で簡単に、かつ高精度で微量レベルまでバナジウムを分析することができる。本発明のバナジウムの分析装置は、試料水とカチオン交換樹脂とを接触させて反応させる反応器を備え、この反応器はカチオン交換樹脂の色の変化が判定できるものである。特殊で高価な装置を使用することなく、分析したい場所で短時間で簡単に、かつ高精度で微量レベルまでバナジウムを分析することができる。本発明のバナジウムの分析キットは、透明なカラムにカチオン交換樹脂が充填された反応器からなり、カラムの両端部は塞がれているので、持ち運び可能であり、分析したい場所でカラムの両端を開口して使用することにより、特殊で高価な装置を使用することなく、分析したい場所で短時間で簡単に、かつ高精度で微量レベルまでバナジウムを分析することができる。

【0021】

【発明の実施の形態】次に図面により本発明のバナジウムの分析方法、分析装置および分析キットを説明する。図1は本発明のバナジウムの分析キットを示す正面図、図2は図1の分析キットを用いてバナジウムの分析を行っているときの正面図である。

【0022】図1において、1は分析キット、2はカラムであり、カラム2にはカチオン交換樹脂3が充填され、樹脂層4が形成されている。カラム2は透明なガラス製で内部が目視できる。またカラム2には目盛りが設けられているが、図示は省略されている。樹脂層4の上部および下部にはガラスウール5が充填されている。カラム2の上部および下部付近の内径は小さくなっており、両方の端部は塞がれ、カチオン交換樹脂3は封入さ

れた状態にある。この分析キット1は小型で持ち運び可能である。

【0023】図1の分析キット1を用いてバナジウムを分析するには、測定したい場所まで分析キット1を携帯し、その場所で図2に示すようにカラム2の両端部を切断して開口する。開口した分析キット1を反応器6として用いる。次に試料水導入路11からpH3以下、好ましくは2~3に調整した試料水を反応器6に導入して下向流で通水し、通過水排出路12から排出する。この場合、pH調整する前に試料水とオゾンとを接触させ、バナジウムを+V価に変換しておくのが好ましい。

【0024】このようにして試料水とカチオン交換樹脂3とを接触させると、樹脂層4の上層13はカチオン交換樹脂3の色が変化して変色層14が形成される。下層15の色は変化しない。通水終了後に、NaCl、NaHCO₃、NaOH水溶液などの塩またはアルカリ化合物の水溶液をさらに通水し、より明瞭に発色させる。続いて、変色開始点16から変色終点17までの長さを、カラム2に設けられた目盛りから読み取ることにより変色層14の長さを求める。次に変色層14の長さに対するバナジウム濃度を予め作成した標準曲線から求め、バナジウムを定量する。

【0025】このようにしてバナジウムを分析することにより、特殊で高価な装置を使用することなく、分析したい場所で短時間で簡単に、かつ高精度で微量レベルまでバナジウムを分析することができる。

【0026】図3は実施形態のバナジウムの分析装置の系統図であり、図2の反応器6に、吸引装置を用いて試料水を上向流で通水する場合の例である。図3の場合、吸引装置21で吸引することにより、試料槽22中の試料水11aを試料水導入路11から反応器6に導入し、上向流で通水する以外、図2の場合と同じ方法で分析することができる。

【0027】図4は別の実施形態の分析装置の系統図であり、図2の反応器6に、ポンプを用いて試料水を注入する場合の例である。図4の場合も、ポンプ23により試料槽22中の試料水11aを試料水導入路11から反応器6に注入し、横向流で通水する以外、図2の場合と同じ方法で分析することができる。

【0028】

【実施例】次に本発明の実施例について説明する。

実施例1

試料水として富士山麓の地下水を用いた。この地下水中のバナジウム濃度を液体クロマトグラフィーで別途定量したところ8 $\mu\text{g/L}$ であった。この地下水を純水で希釈するか、またはメタバナジン酸カリウム(試薬)を添加して、バナジウム濃度が2、5、10または20 $\mu\text{g/L}$ の4種類の試料水を調製した。なおバナジウムを含まない純水をコントロールとして用いた。次に、図2の反応器6に上記試料水を次の条件で通水し、バナジウムの

分析を行った。結果を表1に示す。

【0028】充填カチオン交換樹脂：バイエル社製、Le watit monopolus S100(商標)、スチレンとジビニルベンゼンとの共重合体を基体樹脂とし、スチレンにカチオン交換基が付いたもの、架橋度=6%、H形

充填樹脂量：2.5ml

カラム寸法：内径4mm、長さ20mm

通水量：1000ml

通水速度：0.5ml/min (SV=12L/L-樹脂/hr)

試料水のバナジウム濃度：0、2、5、10または20 $\mu\text{g/L}$

試料水の電気伝導率：200 $\mu\text{S/m}$

試料水のpH：2.8~3.0

試料水の温度：18~22 $^{\circ}\text{C}$

通水後の試料水のpH：2.3~3.0

通水方向：下向流

充填樹脂の色の变化の判定：目視

【0030】

【表1】

表1

バナジウム濃度 ($\mu\text{g/L}$)	赤紫に着色した樹脂層の長さ (mm)
0	0
2	1
5	2.5
10	5
20	10

【0031】表1の結果からわかるように、バナジウム濃度がゼロのコントロールは変色しなかったが、バナジウムを含む試料水ではバナジウム濃度と変色したカチオン交換樹脂の長さとは比例していた。従って、バナジウム濃度と変色したカチオン交換樹脂の長さをプロットした標準曲線を作成することにより、バナジウムの定量が可能である。また持ち運び可能な簡単な装置により、バナジウムの分析ができることがわかる。なお、変色したカチオン交換樹脂と変色していないカチオン交換樹脂との境界は明確であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態のバナジウムの分析キットを示す正面図である。

【図2】図1の分析キットを用いてバナジウムの分析を行っているときの正面図である。

【図3】本発明の実施形態のバナジウムの分析装置を示す系統図である。

【図4】本発明の別の実施形態のバナジウムの分析装置を示す系統図である。

【符号の説明】

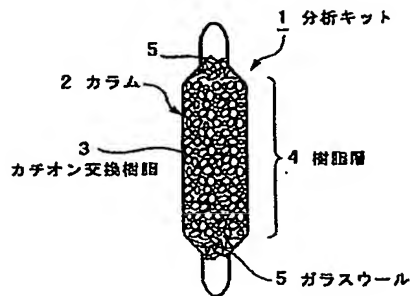
1 分析キット

2 カラム

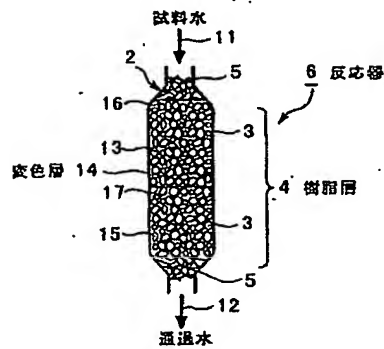
- 3 カチオン交換樹脂
- 4 樹脂層
- 5 ガラスウール
- 6 反応器
- 11 試料水導入路
- 12 通過水排出路
- 13 上層

- * 14 変色層
- 15 下層
- 16 変色開始点
- 17 変色終点
- 21 吸引装置
- 22 試料槽
- * 23 ポンプ

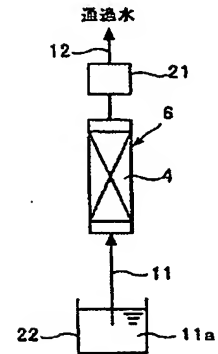
【図1】



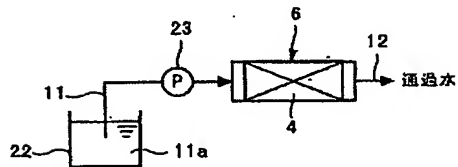
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2G042 AA01 BC05 CA02 DA08 EA20
 FA20 FB06 GA01 GA05 GA10
 2G054 AA02 AB07 BB04 CA10 EA06
 GB04 GB10